

0718218-1

На правах рукописи

ПАВЛОВА ВЕРА АРКАДЬЕВНА

**ИНТЕНСИФИКАЦИЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ В
ГЕТЕРОГЕННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ СИСТЕМАХ
(НА ПРИМЕРЕ ПРОИЗВОДСТВА ОСНОВЫ КИНОФОТОМАТЕРИАЛОВ)**

05.17.08 - Процессы и аппараты химической технологии

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

КАЗАНЬ 2000

Работа выполнена в Казанском финансово – экономическом институте

Научный руководитель:

д.т.н., проф. Азимов Ю.И.

Официальные оппоненты: д.х.н., проф Дьяконов Г.С.

д.т.н., проф. Староверов А.А.

Ведущая организация: ОАО "Казанский институт фотоматериалов"

Защита состоится 8.12 2000 г. в 14 часов на заседании диссертационного совета Д 063.37.02 при Казанском государственном технологическом университете по адресу: 420015, г. Казань, ул. К.Маркса, 68 (зал заседаний ученого совета) А – 330.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Казанского государственного технологического университета

Автореферат разослан " 8 " 11 2000 г.

НАУЧНАЯ БИБЛИОТЕКА
КФУ



0000947830

Ученый секретарь
диссертационного совета
доктор технических наук
профессор

Лаптев А.Г.

0718218-1

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

ПРОВЕРЕН
2008

Актуальность проблемы. Массообменные процессы, протекающие с участием твердой фазы, играют большую роль в химической технологии, поскольку являются необходимой составной частью многих производств и в значительной степени влияют на качество выпускаемой продукции. Необходимость интенсификации, автоматизации и оптимизации технологических процессов требует создания физически обоснованных моделей, что особенно существенно для энергоемких процессов термического удаления связанного вещества из материалов. Существенной чертой этих процессов является их сопряженность, когда характер внутренних тепломассообменных изменений зависит от внешних условий, которые в свою очередь изменяются под воздействием внутренних процессов в материале. Для реальных массообменных процессов, как правило характерна также многокомпонентность и зависимость кинетических коэффициентов от параметров процесса, изменение структуры вещества в ходе процесса. Одним из таких сложных процессов является получение тонких пленок из растворов полимеров. Имеющиеся в литературе способы расчета подобных процессов основаны на упрощающих предположениях, например, о постоянстве коэффициентов диффузии, в них не учитывается неидеальность многокомпонентного растворителя, а также влияние на кинетику процесса усадки твердой фазы.

В настоящее время перед российской промышленностью кинофотоматериалов стоит проблема оптимизации производства полимерной основы кинофотопленки и приближения его к мировому уровню. Узким местом в технологической цепи производства триацетатцеллюлозной (ТАЦ) основы кинофотопленки является удаление многокомпонентного растворителя из полимерного ТАЦ-раствора в ленточном отливочном агрегате. Скорость отлива основы на действующем на предприятии «ТАСМА» агрегате, в 3–5 раз меньше соответствующей мировому уровню. Не всегда выполняются требования по качеству получаемой пленки.

Возрастание спроса на кинофотоматериалы, производство высококачественной отечественной кинофотопленки, способной конкурировать с зарубежной, делает эту проблему актуальной.

Цель работы.

1. Теоретическое исследование тепломассообменных процессов в гетерогенных полимерных системах в условиях подвижной границы раздела фаз на примере производства ТАЦ-основы кинофотоматериалов.

2. Разработка подхода к математическому моделированию тепло-массопереноса в многокомпонентных полимерных системах в

условиях подвижной границы раздела фаз на примере производства ТАЦ — основы кинофотоматериалов и создание математической модели процесса.

3. Экспериментальное определение коэффициентов диффузии компонентов растворителя методом ЯМР и получение их зависимости от состава и температуры полимерной смеси.

4. Создание лабораторной установки для экспериментального изучения кинетики удаления растворителей из ТАЦ — раствора.

5. Численное исследование на ПЭВМ процесса получения ТАЦ — основы в отливочной машине по математической модели.

6. Оптимизация на основе полученной модели режимов удаления растворителей из ТАЦ — основы исходя из критерия максимизации интегрального потока растворителей из пленки в течение всего процесса.

Научная новизна. Предлагается подход к моделированию тепло — массообменных процессов в гетерогенных многокомпонентных полимерных системах в условиях подвижной границы раздела фаз (усадки), заключающихся в том, что математическая модель представляется на уровне микро — и макрокинетики процесса. Математическая модель микрокинетики представляет собой систему дифференциальных уравнений в частных производных с нелинейной зависимостью коэффициентов диффузии в полимерной фазе. Усадка пленки учитывается как в самих диффузионных уравнениях, так и через граничное условие. Равновесный состав взаимодействующих фаз определяется с учетом неидеальности многокомпонентного растворителя в полимерной фазе. Уравнение макрокинетики, записанное в дифференциальной форме, определяет баланс компонентов системы во взаимодействующих фазах и показывает влияние усадки на процесс удаления растворителей. На основании математической модели разработан метод инженерного расчета процесса в отливочной машине для получения основы кино — фотоматериалов.

Автор защищает:

- ♦ Результаты теоретического и экспериментального исследования нелинейного тепло — массопереноса с учетом усадки пленки при удалении растворителей из полимерных растворов.
- ♦ Математическую модель тепло — массопереноса при удалении растворителей из полимерной ТАЦ — пленки в производстве основы кино — фотоматериалов.
- ♦ Результаты экспериментального исследования коэффициентов диффузии компонентов полимерного ТАЦ — раствора методом ЯМР.
- ♦ Результаты численного исследования процесса для промышленной установки исходя из критерия максимизации интегрального

показателя интенсивности выхода растворителя из пленки в течение всего процесса.

Практическая ценность работы связана с возможностью применения разработанной математической модели для расчета, проектирования и создания АСУТП удаления многокомпонентных растворителей из полимерных растворов при получении тонких пленок. Результаты работы были использованы при совершенствовании технологического режима отлива ТАЦ—основы кинофотопленки на действующей установке на АО—Холдинг «ТАСМА» (г. Казань).

Апробация работы. Основные результаты работы обсуждались и докладывались на итоговых научно—практических конференциях КФЭИ с 1986—2000 г., на I Всесоюзной научно—технической конференции «Реология и оптимизация процессов переработки полимерных материалов» в г. Устинове в 1986 г., на Всесоюзной научно—технической конференции «Современное оборудование и процессы переработки полимерных материалов» в г. Киеве в 1988 г., на заседаниях школы—семинара «Формирование поверхности и межфазное взаимодействие в композитах» в г. Ижевске в 1989 г., на VI Международной конференции по химии и физико—химии олигомеров в г. Казани в 1997 г.

Публикации. Материалы, изложенные в диссертации, нашли отражение в 14 печатных работах.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения и трех глав, включающих литературный обзор; исследование многокомпонентной полимерной системы «Триацетат целлюлозы (ТАЦ) — растворитель» с точки зрения тепломассопереноса; разработку математической модели удаления растворителей при получении ТАЦ—основы кинофотоматериалов; экспериментальные исследования кинетики сушки от растворителей ТАЦ—основы и коэффициентов диффузии растворителей в полимерном растворе; Расчет процесса по математической модели; использование модели для оптимизации процесса сушки ТАЦ—основы на агрегате АО—1—50.

Работа изложена на 119 страницах, содержит 27 рисунков, список цитируемой литературы включает 71 наименование.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ.

Введение. Рассмотрено краткое содержание работы и показана актуальность решаемых задач, перечислены полученные результаты, защищаемые автором.

В первой главе выполнен обзор работ по математическому описанию процесса сушки влажных материалов. Особое внимание уделено особенностям процесса тепломассопереноса в полимерных

системах. Анализ литературных источников показывает, что часто при расчетах тепломассопереноса в реальных технологических процессах не учитываются специфические особенности систем: зависимость коэффициентов переноса от концентрации распределяемого компонента и температуры, «подвижность» границы раздела фаз, являющаяся следствием усадки, неидеальность полимерной смеси. Аналитическая теория решения дифференциальных уравнений тепломассопереноса при переменных коэффициентах, зависящих от температуры, концентрации, пространственных координат и времени до сих пор не разработана. Имеющиеся в литературе решения посвящены лишь некоторым частным задачам, например, используется допущение о постоянстве коэффициентов диффузии. На основании проведенного анализа литературных данных были сформулированы цели и задачи исследования.

Вторая глава посвящена разработке математической модели процесса удаления многокомпонентного растворителя из полимерных систем на примере получения ТАЦ-основы кинофотоматериалов. Отмечено, что предлагаемый подход применим к любым системам «полимер — низкомолекулярная жидкость», например, для исследования процесса удаления растворителей при изготовлении тонких пленок, волокон, покрытий из растворов полимеров, сушки лако-красочных материалов. ТАЦ-основу получают путем нанесения полимерного раствора на замкнутую ленту отливочной машины, на которой происходит испарение растворителей в окружающую газовую фазу и формирование пленки.

Исследование полимерной системы «ТАЦ-растворитель» (раздел 2.1) позволяет идентифицировать ее с точки зрения тепломассопереноса как непористый в кинетическом смысле материал с большим внутридиффузионным сопротивлением. Перенос распределяемого вещества внутри пленки происходит за счет молекулярной диффузии с коэффициентом диффузии, зависящим как от концентрации растворителя, так и от скорости процессов релаксации. Показано, что рассматриваемая система относится к тому случаю, когда процесс лимитирует диффузия молекул растворителя внутри пленки. В условиях действующего агрегата, где реализуется конвективная сушка паро-азотной смесью (ПАС), верхний «воздушный» слой пленки практически с самого начала резко обедняется растворителем и на поверхности пленки образуется, так называемая, «корка», препятствующая массоотдаче. В связи с этим, задачей оптимизации является поиск такого режима процесса, при котором не образуется поверхностная «корка» и достигается максимальный выход растворителей с поверхности пленки в газовую среду в течение всего процесса.

В новом отливочном агрегате реализуются условия, которые позволяют «смягчить» процесс образования «корки», а именно: подогрев

осуществляется со стороны металлической ленты. Процесс удаления растворителей осложняется «подвижностью» границы раздела фаз, а также существенной неидеальностью компонентов полимерного раствора.

При движении элементарного объема полимерной пленки относительно неподвижного аппарата с макроскопической скоростью \vec{W} (Рис.1), уравнение баланса массы i -го компонента запишется в виде:

$$\frac{\partial \rho_i}{\partial \tau} = -\text{div} \vec{j}_i, \quad i = 1, 2, 3, \quad (1)$$

где ρ_i — массовая концентрация i -го компонента в пленке, кг/м³; τ — время, с; \vec{j}_i — вектор плотности потока i -го компонента, который выражается через скорость переноса \vec{V}_i помощью формулы:

$$\vec{j}_i = \rho_i \vec{V}_i \quad (2)$$

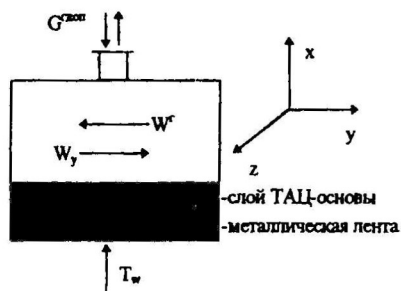


Рис. 1 Схема участка отливочной машины

Представим вектор плотности потока \vec{j}_i в виде суммы конвективного и диффузионного потоков:

$$\vec{j}_i = \vec{j}_{i,k} + \vec{j}_{i,g}, \quad (3)$$

$$\text{где } \vec{j}_{i,k} = \rho_i \vec{W}, \quad \vec{j}_{i,g} = \rho_i (\vec{V}_i - \vec{W}). \quad (4)$$

Тогда уравнение (1) представляется в виде:

$$\frac{\partial \rho_i}{\partial \tau} = -\text{div}(\rho_i \vec{W}) - \text{div} \vec{j}_{i,g}, \quad (5)$$

$$\text{Используя соотношение: } \text{div}(\rho_i \vec{W}) = \rho_i \text{div} \vec{W} + \vec{W} \nabla \rho_i, \quad (6)$$

$$\text{преобразуем уравнение (5) к виду: } \frac{\partial \rho_i}{\partial \tau} = -\rho_i \text{div} \vec{W} - \vec{W} \nabla \rho_i - \text{div} \vec{j}_{i,g}. \quad (7)$$

В условиях стационарного процесса и при допущении однородного состава пленки по ширине в уравнении $\partial \rho_i / \partial \tau = 0$ и $\partial \rho_i / \partial z = 0$ где z — ширина пленки. Макроскопическое движение вещества элементарной области пленки осуществляется только по направлениям x и y , причем W_y — это скорость движения металлической ленты в отливочной машине, которая для данного режима отлива является величиной постоянной, т.е. $\partial W_y / \partial y = 0$. W_x — скорость перемещения вещества пленки вследствие усадки (скорость усадки).

С учетом изложенного уравнение (7) приобретает окончательный вид:

$$W_r \frac{\partial p_i}{\partial y} = -W_r \frac{\partial p_i}{\partial x} - \rho_i \frac{\partial W_r}{\partial x} - \operatorname{div} \bar{j}_{i,x}, \quad i = 1, 2, 3 \quad (8)$$

Первое и второе слагаемые в правой части уравнения (8), описывающего массоперенос i -го компонента в пленке, позволяют учесть ее усадку в процессе сушки.

Для многокомпонентных систем экспериментально установлено, что потоки определяются градиентами концентраций всех компонентов, а это приводит к появлению матрицы коэффициентов многокомпонентной диффузии (МКМД). Поэтому для диффузионного массового потока i -го компонента растворителя в направлении оси X :

$$j_{i,x} = -M_i c \sum_{j=1}^2 D_{i,j} \partial U_j / \partial x, \quad (9)$$

где c , U_j — общая молярная концентрация смеси, моль/м³ и молярная доля j -го компонента в смеси; $D_{i,j}$ — элементы МКМД, м²/с, M_i — молярная масса i -го растворителя, кг/моль.

Коэффициенты диффузии в жидкостях весьма существенно зависят от концентрации:

$$D_{i,j} = \sum_{k=1}^{n-1} \tilde{D}_{i,k} \left(\delta'_{i,k} + U_k \frac{\partial \ln \gamma_k}{\partial U_j} \right), \quad (10)$$

где $\tilde{D}_{i,k}$ — элементы матрицы коэффициентов молекулярной диффузии при выборе в качестве движущей силы разности химических потенциалов; $\delta'_{i,k}$ — символ Кронекера; γ_k — коэффициент активности k -го компонента; n — число компонентов смеси.

Проведя ряд преобразований, которые позволяют выразить коэффициенты взаимной диффузии $D_{i,j}$ через эйнштейновские коэффициенты диффузии D_i , имеющие четкий физический смысл и имея в виду, что коэффициент диффузии полимера D_3 много меньше коэффициентов диффузии растворителей D_1 и D_2 , получаем следующие выражения для потоков низкомолекулярных компонентов:

$$j_{1,x} = -M_1 c D_1 \left[\left(1 + U_1 \frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial U_1} \right) \cdot \frac{\partial U_1}{\partial x} + U_1 \frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial U_2} \cdot \frac{\partial U_2}{\partial x} \right], \quad (11)$$

— 6 —

$$j_{2,x} = -M_2 c D_2 \left[\left(1 + U_2 \frac{\partial \ln \gamma_2}{\partial U_2} \right) \cdot \frac{\partial U_2}{\partial x} + U_2 \frac{\partial \ln \gamma_2}{\partial U_1} \cdot \frac{\partial U_1}{\partial x} \right]. \quad (12)$$

Выражения для массовых потоков (11) и (12) записаны в системе отсчета, связанной с поверхностью раздела фаз, поток полимера через

которую равен нулю, $j_{3,g} = 0$.

Зависимость эйнштейновских коэффициентов диффузии от концентрации и температуры пленки предлагается аппроксимировать следующей зависимостью:

$$D_i = D_{0i} U_i^{N_i} e^{-E_i/RT}, \quad (13)$$

где D_{0i} — коэффициент самодиффузии i -го компонента растворителя; N_i — константа; E_i — энергия активации диффузионного процесса. Краевые условия к уравнению (8) зададим следующим образом:

$$\rho_i(x, 0) = \rho_{i0}(x), \quad 0 \leq x \leq \delta_0, \quad (14)$$

$$\left. \frac{\partial \rho_i}{\partial x} \right|_{x=0} = 0, \quad (15); \quad M_i c \sum_{j=1}^2 D_{i,j} \left. \frac{\partial U_j}{\partial x} \right|_{x=\delta(y)} = -I_i, \quad (16)$$

где $\delta(y)$ — толщина пленки на расстоянии y от начала металлической ленты; m ; I_i — поток i -го компонента растворителя от поверхности пленки в газовую фазу, $\text{кг/м}^2\text{с}$.

Соотношение (16) записано для подвижной границы раздела фаз и выражает равенство между потоком растворителя, переносимым в пленке за счет молекулярной диффузии в непосредственной близости от межфазной границы и потоком, переносимым с поверхности пленки в ядро газового потока. Поток i -го компонента растворителя от поверхности пленки в газовую среду выражается уравнением массоотдачи:

$$I_i = \beta_i (\rho_i^{\text{нас}} - \rho_i^r), \quad i = 1, 2, \quad (17)$$

где β_i — коэффициент массоотдачи i -го компонента растворителя, м/с ; $\rho_i^{\text{нас}}$, ρ_i^r — плотность i -го растворителя в газовой фазе, соответственно, в непосредственной близости от поверхности пленки и срединя по сечению канала аппарата, кг/м^3 .

Для определения движущей силы процесса в уравнении (17) важно достоверно определить условия однозначности на границе раздела фаз. Очевидно, что $\rho_i^{\text{нас}}$ — давление паров i -го растворителя в газовой фазе в слое, непосредственно соприкасающемся с поверхностью пленки, будет зависеть от равновесной концентрации этого компонента на поверхности пленки $U_i^{\text{нас}}$ и температуры T :

$$\rho_i^{\text{нас}} = \gamma_i U_i^{\text{нас}} P_{vi}(T), \quad (18)$$

где γ_i — коэффициент активности i -го компонента растворителя; $P_{vi}(T)$ — давление насыщенных паров чистого i -го растворителя при данной температуре, которое может быть определено по уравнению Антуана через эмпирические константы A_i , B_i , F_i /8/:

$$\ln P_{vpl} = A_i - \frac{B_i}{F_i - T}, \quad (19)$$

Макробаланс массы растворителей в пленке позволяет получить уравнение для определения кинетически изменяющейся ее толщины и скорости усадки W_x .

$$W_y \frac{d\delta}{dy} = - \frac{1}{\sum_{i=1}^2 \bar{\rho}_i} \left(I + \delta W_y \frac{d\bar{\rho}}{dy} \right), \quad (20)$$

где $\bar{\rho}_i = \frac{1}{\delta(y)} \int_0^{\delta(y)} \rho_i(x, y) dx$ — средняя концентрация i -го растворителя по толщине пленки; $\frac{d\bar{\rho}}{dy} = \sum_{i=1}^2 \frac{d\bar{\rho}_i}{dy}$.

$$W_x = - \frac{1}{\sum_{i=1}^2 \bar{\rho}_i(y)} \left(j(x) + x W_y \frac{d\bar{\rho}}{dy} \right). \quad (21)$$

здесь $j(x) = \sum_{i=1}^2 j_{i,g}(x)$ — суммарный диффузионный поток растворителей, проходящий через слой пленки, толщиной x .

Система уравнений (8) — (21) описывает массоперенос растворов внутри полимерной пленки. Влияние усадки пленки на скорость удаления растворителей учитывается в уравнении (8) и через граничное условие (16).

Дифференциальное уравнение для расчета поля температуры внутри полимерной пленки для случая, когда последняя нагревается от металлической ленты:

$$W_y \frac{\partial T}{\partial y} = \frac{\partial}{\partial x} \left(a_T \frac{\partial T}{\partial x} \right), \quad (22) \quad T(x, 0) = T_0, \quad 0 \leq x \leq \delta_0, \quad (23)$$

$$x = 0, \quad T = T_d, \quad (24)$$

$$- \lambda \left. \frac{\partial T}{\partial x} \right|_{x=\delta(y)} = \alpha_n (T_f - T^{нов}) + \sum_{i=1}^2 c_{pi} I_i (T_f - T^{нов}) - \sum_{i=1}^2 r_i I_i, \quad (25)$$

где: T — температура, °С; $a_T = \lambda / c_p \rho$ — коэффициент температуропроводности, м²/с; λ — коэффициент теплопроводности, кВт/м²град; r_i — теплота парообразования, кДж/кг; α_n — коэффициент теплоотдачи от поверхности пленки в газовую фазу, Дж/м²град; c_{pi} — теплоемкость i -го растворителя в газовой фазе, кДж/кг град; индексы: 0 — начальное состояние; л, г, пов — металлическая лента, газовая фаза, поверхность

пленки, соответственно.

Температура металлической ленты рассчитывается исходя из равенства тепловых потоков, проходящих через нее и полимерную пленку:

$$T_n = \frac{\alpha_n T_w + (\lambda/\delta) T^{\text{всв}}}{\lambda/\delta + \alpha_n}. \quad (26)$$

Здесь α_n — коэффициент теплоотдачи от нагревающей ПАС к металлической ленте, Дж/м²град; T_w — температура нагревающей ПАС, °С.

Система уравнений (22) — (26) описывает внутренний тепломассоперенос в полимерной пленке и позволяет рассчитывать поля концентраций растворителей и температуры по толщине пленки, их средние значения в каждой точке отливочной машины, а также изменяющуюся в ходе процесса толщину пленки. Для определения условий однозначности на границе раздела фаз необходимо учитывать неидеальность многокомпонентной полимерной смеси (разд. 2.2.3).

В данной работе мы ограничились рассмотрением парожидкостного равновесия бинарной смеси растворителей метилхлорид — метанол. Это оправдано тем, что количественно указанная смесь составляет примерно 85% начальной массы полимерного раствора. Сложная полимерная система с точки зрения фазового равновесия рассматривается, таким образом, как смесь двух растворителей с постоянно меняющимся составом. Для исследуемой системы оптимальной оказалась модель Вильсона. Она позволяет определить содержание компонентов растворителей в паровой фазе по известному составу жидкой фазы в состоянии равновесия.

В разделе 2.2.4 главы 2 представлено математическое описание состояния внешней фазы (ПАС). Предполагается, что ПАС, циркулирующая в каналах отливочной машины движется в поршневом режиме, перенос массы и тепла происходит только в одном направлении — вдоль оси канала y . По высоте и ширине канала градиенты температуры и концентрации растворителей малы и ими можно пренебречь. Поскольку изменение концентрации i -го растворителя в газовой фазе происходит за счет массоотдачи с поверхности пленки, то для ρ_i^r :

$$(W^r \pm W_y) \frac{\partial \rho_i^r}{\partial y} = \frac{\dot{I}_i}{H}, \quad (27)$$

$$\rho_i^r|_{y=0} = \rho_{i0}^r, \quad (28)$$

где W^r — скорость ПАС в канале отливочной машины, м/с; H — высота

канала, м. Знаки \pm относятся к прямоходу и противотoku ПАС. Уравнение для расчета температуры ПАС T^r выводится также из баланса энтальпии газового потока для случая его поршневого движения:

$$(W^r \pm W_y) \left[\frac{\partial T^r}{\partial y} \left(c_{pa} \rho_a^r + \sum_{i=1}^2 c_{pi} \rho_i^r \right) + \sum_{i=1}^2 \frac{\partial \rho_i^r}{\partial y} (c_{pi} T^r + r_i) \right] = \pm \frac{1}{H} \alpha_n (T^{\text{нов}} - T^r), \quad (29)$$

$$T^r \Big|_{y=0} = T_0^r. \quad (30)$$

Для управления процессом отлива в схеме подачи ПАС в верхнем сушильном канале предусмотрены патрубки для отсоса (или подачи) ПАС. В случае необходимости предусмотрена дополнительная подача ПАС в нижний канал под задний барабан. Поэтому в модели необходимо произвести коррекцию параметров паро-газовой смеси (W^r , ρ_i^r и T^r) при введении или отсосе дополнительного потока ПАС $G^{\text{глос}}$.

$$G_{y+\Delta y}^r = G_y^r \pm G^{\text{глос}}, \quad (31) \quad W_{y+\Delta y}^r = W_y^r + W^{\text{глос}}, \quad (32)$$

$$W^{\text{глос}} = G^{\text{глос}} / S_k, \quad (33)$$

где $S_k = H \cdot B$ — площадь канала отливочной машины, м^2 ; B — ширина металлической ленты, м. Концентрация растворителей при вводе дополнительного потока ПАС рассчитывается из условия сохранения массы:

$$\rho_i^r(y) = \frac{\rho_i^r(y - \Delta y) W^r(y - \Delta y) - (G^{\text{глос}} / S_k) \rho_i^{\text{глос}}}{W_y^r}. \quad (34)$$

Для температуры ПАС:

$$T^r(y) = \frac{W^r S_k T^r + G^{\text{глос}} T^{\text{глос}}}{W^r S_k + G^{\text{глос}}}. \quad (35)$$

Уравнения (27) и (30) позволяют рассчитывать характеристики ПАС от фильеры до точки ввода ПАС в нижний канал машины, а с помощью уравнений (31) — (35) производится пересчет этих характеристик в точках ввода и отсоса ПАС.

Описанная математическая модель удаления растворителей из полимерной и газовой пленки позволяет рассчитывать характеристики взаимодействующих полимерной и газовой фаз при определенных режимных параметрах процесса.

Глава 3. Раздел 3.1 и 3.2 посвящен экспериментальным исследованиям кинетики удаления растворителей из ТАЦ — основы в лабораторных условиях и на полупромышленной установке. При создании лабораторной установки реализовалась идея подогрева пленки со стороны металлической ленты, которая используется на новом агрегате. В эксперименте варьировались температура металлического основания, на которое наносился полимерный раствор и содержание па-

ров растворителей в газовой фазе. Условия сушки на полупромышленной отливочной машине с длиной ленты 12 метров моделируют действующий отливочный агрегат. Для получения кривых кинетики удаления растворителей из ТАЦ-раствора отбирались пробы газовой фазы и полимера, которые затем анализировались весовым или хроматографическим методом. Полученные экспериментальные кривые сушки использовались для оценки адекватности математической модели.

В разделе 3.3 использовались известные соотношения для многокомпонентных систем (для определения λ , c_{pi}) и критериальные уравнения для определения β_i , α_n , α_d . Определение эйнштейновских коэффициентов диффузии D_i производилось экспериментально методом ЯМР. Были найдены концентрационные и температурные зависимости D_i в полимерном растворе. На основании этих данных были найдены параметры N_i , E_i в аппроксимации (13).

Система уравнений математической модели удаления растворителей из полимерного раствора решалась методом конечных разностей (разд. 3.4.). Результаты расчетов указанной задачи представлены на рис. 2–6. Сравнение экспериментальных и расчетных кривых $\phi(y)$, (ϕ – массовые доли растворителя в пленке; y – координата длины пленки), полученных при разных режимных параметрах на полупромышленной установке говорит об их довольно близком совпадении (рис. 2).

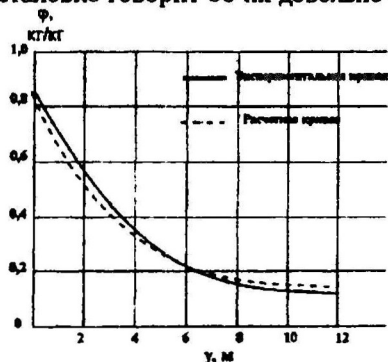


Рис.2 Экспериментальная и расчетная кривые сушки ТАЦ-основы на полупромышленном агрегате. Условия эксперимента: $G=100 \text{ м}^3/\text{ч}$; $W=0,7-1 \text{ м/с}$; $W_y = 1,1 \text{ м/мин}$

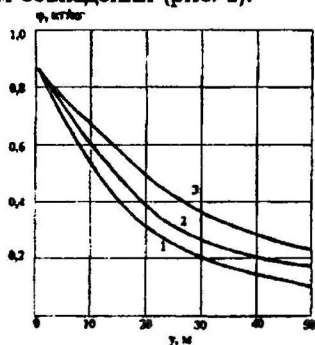


Рис.3 Расчетное изменение концентрации растворителя в пленке в условиях противотока ($G=3800 \text{ м}^3/\text{ч}$ при разных скоростях топлива. $\rho_f=0,4 \text{ кг/м}^3$; 1- $W_y=4 \text{ м/мин}$; 2 - $W_y=6 \text{ м/мин}$; 3- $W_y=8 \text{ м/мин}$)

Предложенная математическая модель хорошо отражает качественную картину процесса и адекватно описывает исследуемый процесс

формирования ТАЦ-основы в отливочной машине. На рис. 3 представлены расчетные зависимости $\phi(y)$ при разных скоростях отлива.

На рис 3 – 6 представлены результаты расчета по модели в условиях противотока с дополнительным вводом ПАС при $G^* = 3600 \text{ м}^3/\text{ч}$, $G^*_{\text{доп}} = 288 \text{ м}^3/\text{ч}$, $W_y = 4 \text{ м/мин}$. График распределения концентраций растворителя по толщине пленки (рис. 6) указывает на возникновение неравномерных концентрационных и температурных полей внутри пленки буквально с первых минут сушки. Это подтверждает предположение о возникновении на поверхности испарения тормозящей «корки». По мере испарения растворителя градиенты концентраций и температуры внутри пленки уменьшаются, поля постепенно выравниваются. С увеличением температуры процесса неравномерность полей увеличивается вследствие увеличения внутреннего сопротивления массопереносу.

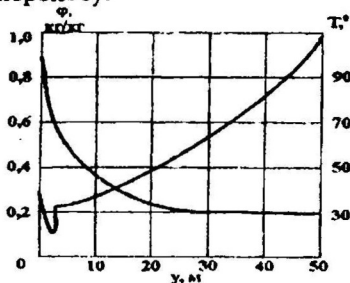


Рис. 4. Расчетные кривые $\phi(y)$, $T'(y)$ в условиях противотока с дополнительным вводом ПАС; $G^*_{\text{доп}} = 228 \text{ м}^3/\text{ч}$, $T_W = 40 - 80^\circ\text{C}$, $G^* = 3600 \text{ м}^3/\text{ч}$, $W_y = 4 \text{ м/мин}$

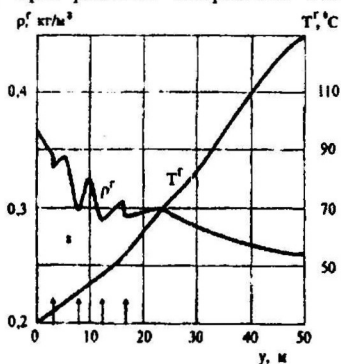


Рис. 5. Расчетные кривые $\rho'(y)$, $T'(y)$ в условиях противотока с дополнительным вводом ПАС. $G^*_{\text{доп}} = 288 \text{ м}^3/\text{ч}$; $T_W = 40 - 80^\circ\text{C}$; $G^* = 3600 \text{ м}^3/\text{ч}$; $W_y = 4 \text{ м/мин}$

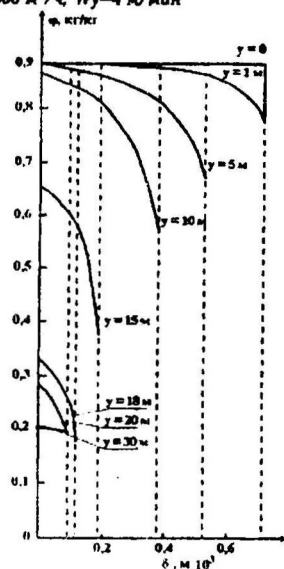


Рис. 6. Расчетные профили концентрации по толщине пленки.

В разделе 3.5 представлены результаты оптимизации на ПЭВМ процесса сушки ТАЦ – основы. Был произведен поиск режимов, обеспечивающих максимальную интенсивность процесса исходя из критерия максимального выхода растворителя из пленки в течении всего процесса при определенных ограничениях на температуру.

$$R' = \max_{\theta} \int_0^L \sum_{i=1}^2 j_i(\delta) dy, \quad i = 1, 2 \quad (36) \quad \bar{T}(y) \leq 39^\circ \text{C}, \quad \text{при} \quad \sum_{i=1}^2 \phi_i > 45\% \quad (37)$$

где L – длина ленты отливочной машины, м.

Задание режимов производилось исходя из возможностей как существующих, так и проектируемого отливочных агрегатов с длиной металлической ленты 30 и 50 метров.

На новом агрегате предусматривается дискретное задание температуры греющей ПАС под ленту, непрерывное управление скоростью, составом и температурой ПАС над лентой, а также включение каналов отсоса и дополнительной подачи ПАС.

Управляющие параметры варьировались в следующих диапазонах: расход ПАС $G = 4500 - 2000 \text{ м}^3/\text{ч}$; начальная концентрация растворителя в ПАС – $0,350 - 0,400 \text{ г/м}^3$, $T_0' = 303 - 323 \text{ К}$. Оптимизация производилась методом Розенбротта.

ОБЩИЕ ВЫВОДЫ.

1. Исследована многокомпонентная полимерная система «ТАЦ – растворитель» с точки зрения тепломассопереноса. Система характеризуется кинетическим изменением структуры и объема и идентифицируется как не пористый в кинетическом смысле материал с большим внутридиффузионным сопротивлением.
2. Разработана математическая модель процесса удаления растворителей при получении ТАЦ – основы кинофотоматериалов, которая учитывает усадку материала и неидеальность бинарного растворителя.
3. Макрокинетика процесса представлена в дифференциальной форме с учетом усадки полимерного материала. Она определяет кинетическое изменение состава и объемов взаимодействующих фаз в гетерогенной полимерной системе.
4. Проведено экспериментальное исследование кинетики удаления растворителей из ТАЦ – раствора на лабораторной и полупромышленной установке.
5. С целью установления концентрационной и температурной зависимости коэффициентов диффузии растворителей были экспериментально определены D_i в растворах методом ЯМР.
6. Разработаны алгоритмы и программы расчета уравнений математической модели методом конечных разностей, позволяющие определять изменение параметров пленки газовой фазы в ходе сушки при

2-00

определенных режимных параметрах.

7. Проведена оптимизация процесса. Установлено, что наилучшие результаты получаются при скорости отлива 2–5 м/мин с начальной концентрацией растворителей в ПАС 360–380 г/м³. Разработанная модель может быть заложена в основу АСУТП производства.

Основное содержание диссертации опубликовано в работах:

1. Бояринов А.И., Петрищев С.Д., Суздалевич В.В., Павлова В.А., Математическая модель изотермической сушки капиллярно-пористых тел с учетом усадки, // ТХТ, 1984 г., т. XVIII, N4, с. 523

2. Азимов Ю.И., Павлова В.А., Марина О.Н., Математическая модель изотермической сушки полимерных частиц с учетом усадки, // I Всесоюзная науч.-техн. конф. «Реология и оптимизация процессов переработки полимерных материалов»: Тез. докл., г. Устинов, 1986, с. 129

3. Азимов Ю.И., Павлова В.А., Сафина Л.Р., Совершенствование технологического процесса получения основы кинофотоматериалов // Всесоюзная научно-техническая конференция «Современное оборудование и процессы переработки полимерных материалов»: Тез. докл. – Киев, 1988, с. 33

4. Азимов Ю.И., Павлова В.А., Сафина Л.Р., Разработка интенсивного процесса формирования триацетатцеллюлозной пленки // Всесоюзная научно-техническая конференция «Современное оборудование и процессы переработки полимерных материалов»: Тез. докл. – Киев, 1988, с. 44

5. Азимов Ю.И., Павлова В.А., Лобанов В.М., Оценка поверхностных явлений при формировании полимерных материалов из растворов // Школа-семинар «Формирование поверхности и межфазное взаимодействие в композитах»: Тез. докл. – Ижевск, 1989, с. 19

6. Азимов Ю.И., Павлова В.А., Сафина Л.Р., Идиатуллин З., Модель молекулярного массопереноса в процессе сушки основы кинофотоматериалов // Межузовский сбор. науч. тр. «Массообменные процессы и аппараты в химической технологии», Казань, КФЭИ, 1989, с. 113

7. Павлова В.А., Задачи совершенствования технологических производств в условиях рыночной экономики // Итоговая научная конференция «Экономика переходного периода: проблемы формирования хозяйственного механизма и управления»: Тез. докл. – Казань, КФЭИ, 1996, с. 167

8. Азимов Ю.И., Золотоносов Я.Д., Павлова В.А. Анализ фазовых состояний в лаковой технологии переработки олигомеров // VI Международная конференция по химии и физико-химии олигомеров: Тез. докл. – Черногоровка, 1997, т.1. с. 85

9. Павлова В.А., Азимов Ю.И., Применение ПЭВМ для анализа процесса получения тонких пленок из растворов // Итоговая научная конференция «Социально-экономические проблемы становления и развития рыночной экономики»: Тез. докл. – Казань, КФЭИ, 1998, с. 83

10. Павлова В.А., Азимов Ю.И., Разинов А.И., Мануйко Г.В. Математическая модель массопереноса с учетом усадки при изготовлении основы кинофотопленки // Темат. сб. науч. тр. Вестника КГТУ «Теплообменные процессы и аппараты химической технологии». – Казань, КГТУ, 1998, с. 22

11. Павлова В.А., Азимов Ю.И., Закиров Э.Н., Разинов А.И. Моделирование и оптимизация технологических процессов в гетерогенных полимерных системах // V Международная конференция «Методы кибернетики химико-технологических процессов». – Казань, КГТУ, 1999, с. 39

Соискатель: